

ETRINGITA Y CEOLITAS FORMADAS EN HORMIGONES AFECTADOS POR LA REACCION ALCALI-SILICE

P. J. Maiza¹, S. Marfil², C. A. Milanesi³, O. R. Batic⁴
Departamento de Geología. Universidad Nacional del Sur (UNS)
San Juan 670. Bahía Blanca (8000). FAX: (091)-551447
Laboratorio de Entrenamiento Multidisciplinario
para la Investigación Tecnológica (LEMIT - CIC)
Calle 52 entre 121 y 122. La Plata (1900). FAX: (021)-250471

Resumen

En el presente trabajo se estudiaron hormigones deteriorados por efecto de la reacción alcali-sílice (RAS) con el propósito de identificar los diferentes productos de reacción presentes. Las muestras de hormigón investigadas fueron obtenidas a partir de testigos extraídos de una estructura de hormigón en servicio y de probetas moldeadas en laboratorio. Los estudios realizados mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM) permitieron identificar principalmente dos productos de naturaleza cristalina: clinoptilolita y etringita. Se mencionan las principales características de cada uno de ellos y se comentan los probables mecanismos de formación en base a los conocimientos disponibles.

Introducción

Es universalmente aceptado que la RAS es una reacción química heterogénea (a nivel de interfase sólido-líquido) que se produce, bajo determinadas condiciones, entre la sílice "lábil" de ciertos agregados y los álcalis presentes en el hormigón.

En realidad, aunque en un esquema aún muy simplificado (1,2), es la acción de los iones OH⁻ (presentes en la solución de poros del hormigón) sobre la estructura de los minerales reactivos que constituyen los agregados, la que produce la despolimerización de estos últimos, generando así la formación de geles de naturaleza expansiva. Estos geles se hallan invariablemente constituidos por Si, Ca y álcalis (K y Na) y, en ocasiones, por cantidades menores de otros elementos (Al, Fe, Mg, Mn) (3,4,5).

(1) *Investigador Principal CONICET. Profesor UNS*

(2) *Investigador Asistente CIC. Docente UNS*

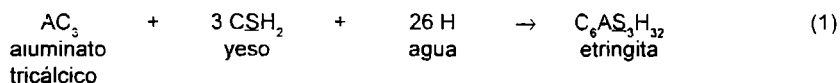
(3) *Becario CIC-LEMIT. Docente UNLP*

(4) *Investigador Principal CIC-LEMIT. Docente UNLP. Profesor UTN*

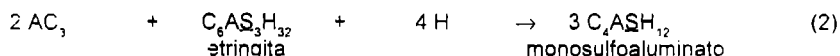
Estos geles, responsables de las expansiones características de esta reacción, desde el punto de vista termodinámico, se encuentran en un estado de elevada energía potencial. Por esta razón, con el tiempo y si las condiciones del medio lo permiten, parte de ellos pueden cristalizar, formando así productos de estructura mineralógica y composición química más definida, de menor energía libre y, por ende, de mayor estabilidad (1,6).

Así, por ejemplo, estudios realizados en el país por Maiza et al (7,8,9) mediante DRX y SEM permitieron identificar la presencia de ceolitas, del grupo de la clinoptilolita, en los productos de la RAS. Sin embargo, hasta ese momento, no se había encontrado etringita en los hormigones deteriorados por la RAS ni en barras de mortero conteniendo agregados reactivos con expansión.

Como es sabido, el cemento portland normal está constituido principalmente por una mezcla de silicatos y aluminatos de calcio y una pequeña cantidad de yeso ($\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), adicionado con el propósito de regular la velocidad de hidratación del AC_3 , de acuerdo con la siguiente ecuación (10) (*):



En este simplificado esquema, sin embargo, la estabilidad de la etringita depende, entre otras cosas, de la relación CSH_2/AC_3 y del pH de la solución (11). Así, pues, al cabo de las primeras 24 horas, aproximadamente, cuando la concentración del ion SO_4^{2-} disminuye por debajo de un determinado umbral (digamos, $\text{CSH}_2/\text{AC}_3 < 1.0$), la etringita se vuelve inestable, convirtiéndose gradualmente en un monosulfoaluminato de calcio de características metaestables:



Como es sabido, la formación y estabilidad de este compuesto, considerado como el producto final de la hidratación del AC_3 , requiere alta basicidad y baja concentración de iones sulfato (12). Así pues, bajo condiciones de curado ideales ($\text{HR} > 90 \%$, en ausencia de la acción del CO_2), es razonable esperar que en los hormigones con cierta porosidad (13), con algunos años de edad, los únicos productos de hidratación presentes sean silicato de calcio hidratado (S-C-H), portlandita (CH) y monosulfoaluminato de calcio ($\text{C}_4\text{ASH}_{12}$).

A pesar de ello, existen aún diversos motivos por los cuales la etringita puede hacerse presente en la microestructura del hormigón como un producto de hidratación estable (14). En efecto, bajo condiciones reales de obra, por ejemplo, la acción de los procesos de carbonatación modifican las condiciones de equilibrio de la solución de poros del hormigón, permitiendo así lograr un mayor ámbito de estabilidad para la etringita, haciendo posible su presencia en cantidades razonablemente pequeñas (15).

(*) Aplicaremos, en lo que sigue, la notación abreviada habitualmente utilizada en la química del cemento:

C = CaO , S = SiO_2 , A = Al_2O_3 , F = Fe_2O_3 , $\underline{\text{S}}$ = SO_3 , H = H_2O

Otra de las razones que favorece la presencia de este mineral en el hormigón aparece en el caso del ataque por sulfatos. En efecto, la acción de una fuente externa que aporte iones sulfato (agua de mar, suelos salinos, etc.), como se señaló anteriormente, permitirá a los monosulfoaluminatos transformarse en etringita secundaria (denominada así para distinguirla de la etringita primaria proveniente de la hidratación del AC_3), que es un compuesto estable en presencia de sulfatos.

Numerosos investigadores coinciden en señalar que las expansiones registradas como consecuencia del ataque por sulfatos están vinculadas a la presencia de etringita secundaria. Sin embargo, los mecanismos de expansión propuestos hasta el momento continúan siendo materia de gran controversia (16).

Durante los últimos 20 años, se han reportado diversos casos de estructuras de hormigón afectadas por la RAS en las que se han observado importantes cantidades de etringita secundaria (principalmente a nivel de interfaz), asociadas a los productos clásicos de la reacción (3,5,14,17,18,19,20,21,22). Si bien existen algunos casos particulares en los que la presencia de esta etringita podría justificarse debido al empleo de agregados contaminados con sulfuros (pirita, pirrotita) (23,24), en la mayoría de las estructuras investigadas, la única fuente de aporte de iones sulfato proviene del cemento.

A la etringita, desde el punto de vista mineralógico, se le han otorgado variadas morfologías y composiciones, aunque siempre debido a su escasez, compuestos asociados, metaestabilidad, etc., no resulta una tarea sencilla confirmar plenamente su presencia conjunta con los productos de la RAS. También debe mencionarse que debido a su composición química compleja y por ser un término de una serie isomorfa, su determinación resulta dificultosa. Posee estructura hexagonal (25) y se presenta, por lo general, en cristales prismáticos pequeños, sin caras terminales (pinacoides basales).

En el presente trabajo se dan a conocer los resultados de una serie de estudios realizados mediante DRX y SEM, con el propósito de identificar los diferentes productos de reacción presentes, tanto en hormigones de obra como de laboratorio, deteriorados por efecto de la RAS, en los que la única fuente de aporte de iones SO_4^{2-} proviene del cemento. Se mencionan los principales productos de reacción identificados y las características de cada uno de ellos, comentando brevemente los probables mecanismos de formación de estos productos en base a los conocimientos disponibles en la literatura.

Características de los hormigones investigados

A los efectos de la presente investigación se trabajó sobre la base de tres muestras de hormigón de diferente origen. La primera de ellas (H1), proveniente de la estructura de un pavimento con antecedentes de reacción en servicio, está constituida por arenas y gravas de río de naturaleza lítica, ambas reactivas debido a la presencia de cuarzo tensionado y microcristalino, en general, con valores elevados del ángulo de extinción ondulante (8).

Las dos muestras restantes, una de características inocuas (muestra de control H2) y otra con fuertes manifestaciones de reacción (H3), fueron confeccionadas en laboratorio, ambas a base de cemento portland normal, empleando mezclas de alto contenido de álcalis (4.43 kg de Na_2O eq./m³ de hormigón) (26). Las dos mezclas fueron elaboradas a partir del mismo agregado grueso de características inocuas (roca granítica), utilizando como agregado fino arena oriental. En el hormigón H3 se reemplazó el 10 % en peso del

agregado fino por arena de trituración de comprobado comportamiento reactivo, constituida por ortocuarcita silicea, con cemento de naturaleza opalina (27). En la tabla 1 se indican los porcentajes de expansión registrados en prismas de hormigón (75x75x360 mm), estacionados en cámara húmeda a 23°C, y las correspondientes características mecánicas de estos hormigones a los dos años de edad (26).

Tabla 1. Resultados de los ensayos de reactividad alcalina y características mecánicas de los hormigones de laboratorio H2 y H3

Hormigón [Designación]	Expansión [%]	Resistencia a compresión [MPa]	Módulo de elasticidad longitudinal [GPa]
H2	0.015	43.9	39.4
H3	0.681	19.2	10.2

Metodología experimental

Las muestras de hormigón fueron analizadas por métodos convencionales mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (DRX), con radiación de Cu y filtro de Ni a 35 kV y 15 mA. Para la determinación de las ceolitas se realizaron, además, análisis químicos complementarios mediante microsonda electrónica.

Resultados Obtenidos

a) Hormigón de obra afectado por la RAS (H1)

En estudios previos realizados mediante la observación de cortes delgados con microscopio petrográfico, sobre muestras de hormigón alterado, se identificaron ceolitas, del grupo de la clinoptilolita, como uno de los principales productos cristalinos de reacción presentes (8,9). Observaciones posteriores realizadas con estereomicroscopio, sin embargo, permitieron encontrar dos asociaciones mineralógicas muy diferentes.

La primera, ubicada principalmente en la pasta del cemento, se destaca por la presencia de un material de hábito fibroso y muy blando, que rellena las cavidades formadas por aire incorporado, concentrándose en nidos constituidos por agujas finas y muy abundantes. Analizado por DRX se determinó como etringita (ICDD 41-1451) (25) (figura 1a y tabla 2).

La segunda fue hallada en las zonas de contacto entre los clastos y la pasta de cemento y en algunas cavidades formadas por aire incorporado. Está constituida por un material de mayor dureza, de aspecto masivo y de hábito tabular. Analizado por DRX se identificó como clinoptilolita (ICDD 39-1383) (25) (figura 1b y tabla 2). Esta última, además, se analizó mediante microsonda electrónica. Los resultados correspondientes se muestran en la figura 2.

Estos materiales, además, fueron observados en el SEM con el propósito de determinar sus morfologías y diferenciar etringita de clinoptilolita. En la figura 3 puede observarse el aspecto de un nido de etringita desarrollado en un poro del hormigón. Las formas corresponden a cristales aciculares de gran tamaño, mayores de 50 µm, comúnmente rectos, de hábito hexagonal.

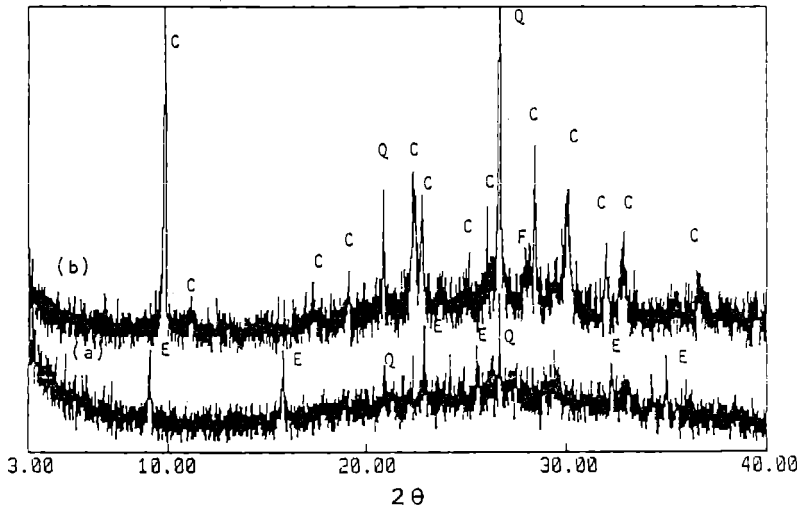


Figura 1: DRX correspondiente al material extraído de las muestras de hormigón H1: (a) etringita, (b) clinoptilolita (E: etringita, Q: cuarzo, C: clinoptilolita, F: feldespato)

Tabla 2. Análisis por DRX del material extraído de las muestras de hormigón investigadas H1 y H3 (E: etringita, Cl: clinoptilolita, Q: cuarzo, P: portlandita, F: feldespato)

Etringita		Hormigón de laboratorio (H3)		Ceolita	
Hormigón de obra (H1)				Hormigón de obra (H1)	
d [Å]	I/I _o	d [Å]	I/I _o	d [Å]	I/I _o
9.732 E	56	9.721 E	59	8.982 Cl	51
5.619 E	54	5.604 E	47	5.125 Cl	13
4.263 Q	50	4.973 E	34	4.653 Cl	14
3.880 E	59	4.908 P	94	4.333 Cl	13
3.669 E	55	4.694 E	39	4.259 Q	24
3.482 E	64	3.879 E	56	3.987 Cl	30
3.346 Q	100	3.673 E	10	3.962 Cl	27
2.772 E	51	3.603 E	17	3.901 Cl	24
2.564 E	57	3.474 E	33	3.563 Cl	16
		3.236 E	21	3.424 Cl	20
		3.111 E	26	3.390 Cl	18
		3.040 E	32	3.345 Q	100
		2.771 E	40	3.323 Cl	19
		2.692 E	16	3.171 F	20
		2.627 E	100	3.082 Cl	16
		2.562 E	54	2.966 Cl	23
		2.348 E	11	2.968 Cl	26
		2.208 E	40	2.799 Cl	20
		2.151 E	27	2.735 Cl	19
		1.853 E	12	2.457 Cl	16
		1.796 E	33	2.429 Cl	13
		1.678 E	10		
		1.662 E	15		

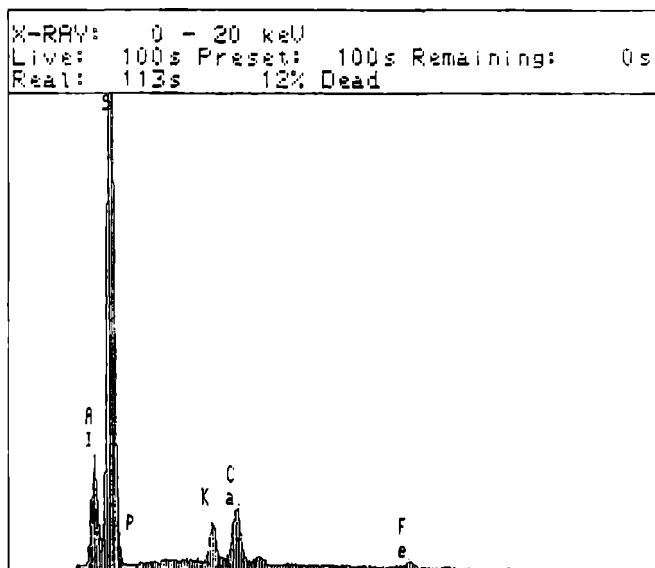


Figura 2: Análisis por microsonda de ceolita separada de las muestras de hormigón de obra deteriorado por la RAS (Al: aluminio, Si: sílice, K: potasio, Ca: calcio, Fe: hierro)

d) Hormigones de laboratorio (H2 y H3)

Las observaciones realizadas con estereomicroscopio sobre las muestras de hormigón H2 (sin reacción) detectaron, en pequeña proporción, un material fibroso, muy blando y deleznable, de características similares al informado en el punto anterior. El análisis efectuado por DRX indicaría la presencia de etringita. El difractograma obtenido es muy pobre, observándose sólo la reflexión principal en 9.71 Å, además de portlandita, cuarzo y feldespatos. No se detectó la presencia de clinoptilolita.

Estudios similares llevados a cabo sobre muestras del hormigón H3 (profundamente deterioradas por efecto de la RAS) permitieron detectar importantes cantidades de etringita, tanto a nivel de matriz como en la zona de interfase matriz-agregado. En la figura 4 y tabla 2 se consignan los resultados de los análisis efectuados mediante DRX. En la figura 5 se muestra un aspecto de los depósitos de etringita en la zona de interfaz vistos en el SEM.

En las zonas de contacto entre los agregados y la pasta, y en menor proporción en las cavidades formadas por aire incorporado, se observó, además, un material blanco masivo, compacto y de mayor dureza que la etringita. Debido a su escasez, fue dificultosa su extracción como para ser analizado por DRX. El difractograma obtenido es muy pobre, apareciendo sólo la reflexión más intensa en 8.98 Å, adjudicada a clinoptilolita, junto a la del cuarzo del agregado y la correspondiente a portlandita.

En la figura 6 (SEM) se observan cristales tabulares correspondientes a clinoptilolita, desarrollados en los espacios producidos por la lixiviación del ópalos, relacionados con cuarzo. Se trata de cristales pequeños (menores de 10 µm), con una relación de largo a espesor no mayor de 3 a 1, sin desarrollo de caras terminales y de hábito monoclinico.

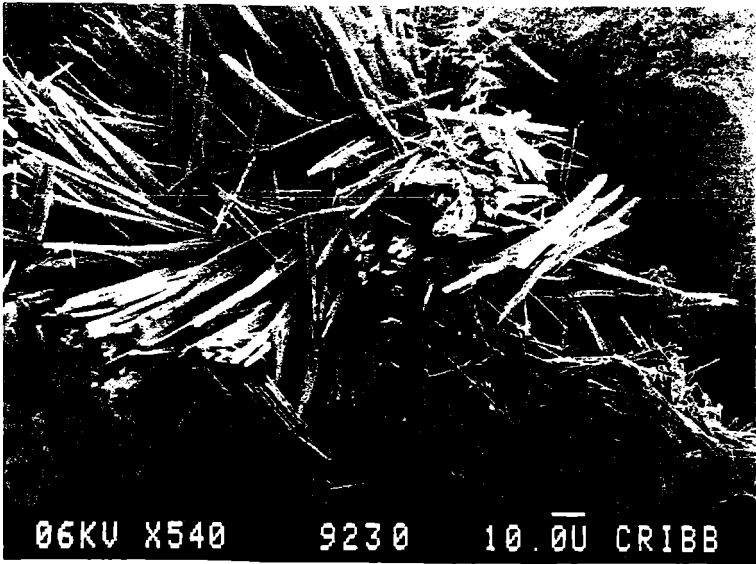


Figura 3: Fotomicrografía SEM (x 540). Etringita desarrollada en una cavidad de aire incorporado en la zona de matriz (hormigón H1).

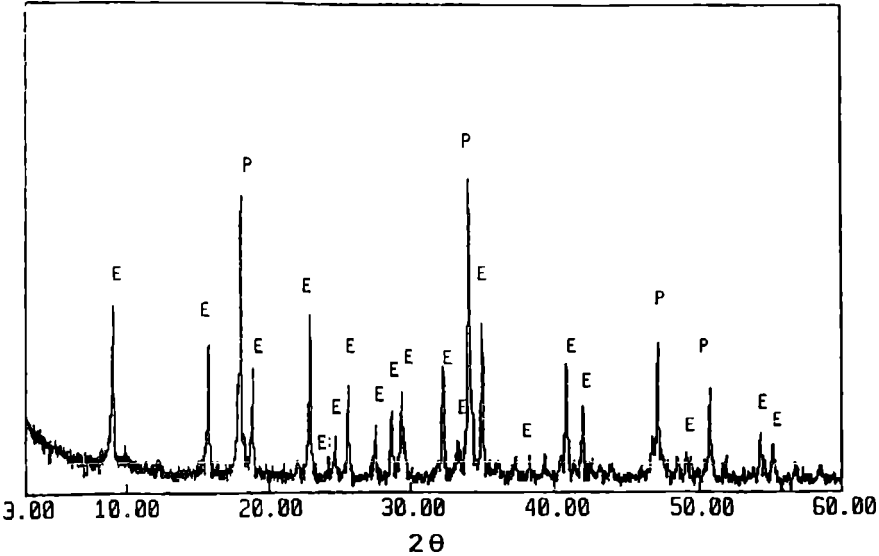


Figura 4: Difractograma de rayos X correspondiente al material extraído de las muestras de hormigón H3 (E: etringita, P: portlandita)

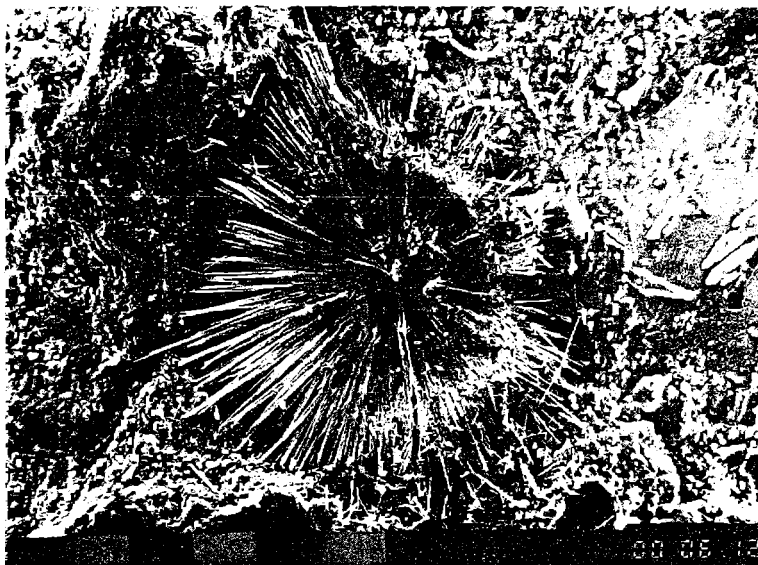


Figura 5: Fotomicrografía SEM (x 100). Depósito de etringita desarrollado en la zona de interfaz matriz-agregado (hormigón H3)

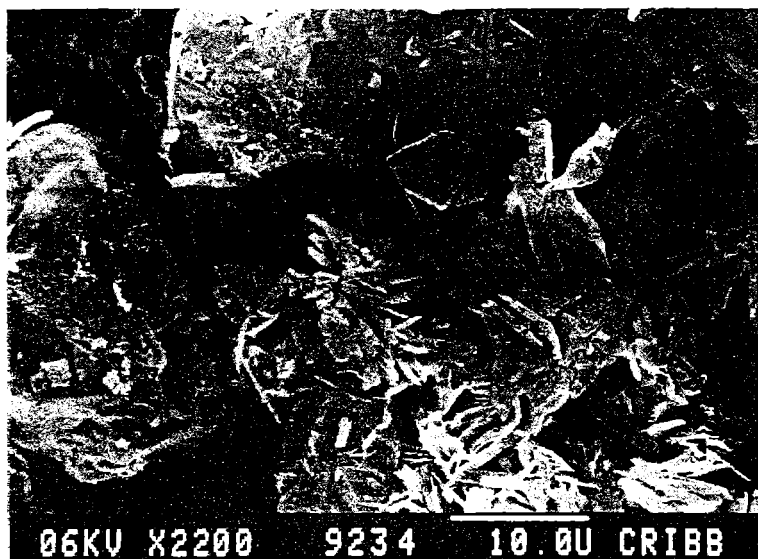


Figura 6: Fotomicrografía SEM (x 2200). Ceolita desarrollada en la zona intergranular del agregado reactivo del hormigón H3

Análisis de los resultados

Como se mencionó anteriormente, la formación de etringita en los hormigones investigados en estas experiencias ha tenido lugar en ausencia de fuentes externas de aporte de iones sulfato.

El conocimiento de la composición mineralógica de los agregados utilizados en la elaboración de estos hormigones, además, descartó la presencia de componentes peligrosos en este sentido (yeso, pirita, pirrotita, etc.). Estos hechos sugieren que la etringita se formó por recristalización de los componentes primarios dispersos en la pasta de cemento.

Como es sabido, durante las primeras edades de hidratación del cemento, existe una fuerte competencia entre el gel de S-C-H, por un lado, y los aluminatos de calcio hidratados, por otro, por la captación de los iones sulfato presentes en la solución de poros del hormigón. Merced a esta competencia, buena parte de estos sulfatos son incorporados por la estructura del gel de S-C-H. Sin embargo, con el transcurso del tiempo, si las condiciones químicas del medio lo permiten, estos últimos pueden ser liberados a la solución de poros del hormigón, posibilitando así la formación de etringita secundaria (28).

Dentro de este esquema, tanto las reacciones alcalinas que operan a nivel de interfase (generando gradientes de concentración) como la consecuente formación de geles de elevada energía superficial (generando fenómenos de naturaleza osmótica), constituyen dos de los factores más importantes que dan origen a los mecanismos de transporte y migración de los iones en solución. Es claro, además, que la redistribución posterior de estos iones se verá facilitada por el incremento de la permeabilidad generado a partir de la microfisuración producida por la RAS.

Finalmente, consideraciones de índole termodinámico (29), sugieren que la nucleación de los cristales de etringita se generaría, preferentemente, a partir de las superficies del sólido (y no de la solución) de modo de reducir la energía libre del sistema. El citado mecanismo, por ejemplo, explicaría la formación de abundantes cantidades de etringita secundaria en la zona de interfaz, en ocasiones, reemplazando completamente a los geles de la reacción (18).

Como se comentó en la introducción, la presencia de etringita secundaria no siempre es causa de expansión (11,16). En el caso particular de los hormigones con RAS, las opiniones están divididas. Algunos autores (30), por ejemplo, sugieren que la formación de este mineral agravaría los procesos de alteración del material por vía de dos mecanismos de acción diferentes: a) incrementando las expansiones del hormigón como consecuencia del crecimiento cristalino de la etringita, y b) elevando el pH de la solución de poros del hormigón, a partir de la captación de los iones Ca^{2+} necesarios para la formación de esta etringita y la consecuente disolución del $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Conclusiones

El objetivo del presente trabajo es dar a conocer los avances logrados en nuestro país en relación a la identificación de los productos que aparecen como consecuencia de las alteraciones producidas por la RAS. Como resultado de estas investigaciones, es posible realizar las siguientes consideraciones:

1) En los hormigones afectados por la RAS (H1 y H3), además de los geles clásicos de esta reacción (de naturaleza amorfa), se identificaron dos productos de naturaleza cristalina: etringita y clinoptilolita.

2) La abundante cantidad de etringita secundaria presente en los hormigones con reacción se encuentra distribuida a lo largo de toda la microestructura del hormigón, tanto a nivel de matriz (fisuras, poros) como en la zona de interfaz matriz-agregado, dependiendo esta distribución del grado de avance de la reacción. En general, se presenta como un mineral muy blando, fibroso, acicular, con un excelente desarrollo cristalino, fundamentalmente en la zona de matriz, donde, habitualmente, se halla rellenando las cavidades formadas por el aire incorporado. En la zona de interfaz, en cambio, puede presentarse en forma más compacta, tapizando la superficie del agregado.

3) A pesar de las observaciones realizadas en el punto anterior, es necesario destacar, una vez más, que la formación de esta etringita en los hormigones con reacción ha tenido lugar por recristalización de los componentes primarios diseminados en la pasta de cemento, habida cuenta de la ausencia de fuentes adicionales de aporte de iones sulfato (ambiente marino, suelos salinos, agregados contaminados con yeso o sulfuros, etc.).

4) En los hormigones sanos, sin reacción, también se detectó la presencia de etringita, aunque en cantidades muy pequeñas, principalmente alojada en la zona de poros y cavidades del hormigón.

5) La ceolita, clinoptilolita, se encontró en los hormigones afectados, en las zonas de contacto entre los agregados y la pasta, formando coronas o bordes de reacción, y también en las cavidades formadas por el aire incorporado. Es un material más duro y de aspecto masivo, tabular, de fácil observación y determinación por microscopía óptica.

6) Ambos minerales (etringita y clinoptilolita) fueron identificados mediante DRX. Sus espectros permiten diferenciarlos claramente.

7) Desde el punto de vista mineralógico, también existen diferencias marcadas. La etringita posee estructura hexagonal, mientras que la clinoptilolita pertenece al sistema monoclinico. Estas características permiten, desde el punto de vista morfológico, diferenciarlos claramente cuando son estudiados con SEM.

8) En los estudios llevados a cabo con el microscopio petrográfico sólo se identificó clinoptilolita, ya que por su baja dureza la etringita se pierde durante la preparación del corte delgado.

9) La formación de importantes cantidades de etringita secundaria en los hormigones deteriorados es considerada como un indicador del importante grado de alteración alcanzado por el material como consecuencia de la reacción. A pesar de ello, la formación de este mineral en los hormigones con RAS es meramente circunstancial. En otras palabras, la presencia de fisuras en el hormigón y los cambios de las condiciones de equilibrio de la solución de poros promueven, en sí mismos, la recristalización de la etringita en los espacios disponibles del material (poros, fisuras, interfaces), independientemente de los mecanismos de alteración actuantes (RAS, congelación y deshielo, etc.).

Referencias

- 1) S. Diamond, "ASR-Another look at mechanisms," Proc. 8th. Int. Conf. on AAR, Kyoto (Japan), Okada et al. Editors, pp. 83-94 (1989)
- 2) S. Chatterji, "Mechanisms of alkali-silica reaction and expansion," Ibid. 1, pp. 101-105 (1989)
- 3) M. Regourd-Moranville, "Products of reaction and petrographic examination", Ibid. 1, pp. 445-456 (1989)
- 4) B. Durand, J. Berard, "Use of gel composition as a criterion for diagnosis of alkali-aggregate reactivity in concrete containing siliceous limestone aggregate," Materials and Structures 20, pp. 39-43 (1987)
- 5) D. Prin, M. Brouxel, "Alkali-aggregate reaction in Northern France: A review", Proc. 9th. Int. Conf. on AAR in Concr.. London, pp. 790-798 (1992)
- 6) M. Regourd, H. Hornain, "Microstructure of reaction products", Proc. 7th. Int. Conf. on AAR, P.E. Grattan-Bellew Ed., Noyes Publication, USA, pp. 375-380 (1987)
- 7) P. Maiza, S. Marfil, "Estudio de cortes delgados sobre barras de mortero con agregados finos utilizados en la zona de Bahía Blanca," Hormigón 19, pp. 31-39 (1991)
- 8) P. Maiza, S. Marfil, O. R. Batic, "Identification of zeolites in concrete affected by ASR. Effect of different aggregates", Ibid. 5, pp. 630-637 (1992)
- 9) S. Marfil, P. J. Maiza, "Zeolite crystallization in portland cement concrete due to alkali-aggregate reaction," Cem. and Concr. Res. 23, pp. 1283-1288 (1993)
- 10) S. Mindess, J.F. Young, "Concrete", Prentice-Hall, inc., New Jersey (1981)
- 11) P. K. Mehta, "Concrete: Structure, properties and materials", Prentice-Hall, inc., New Jersey (1986)
- 12) F. Zhang, Z. Zhou, Z. Lou, "Solubility product and stability of ettringite," Proc. 7e Congrès International de la Chimie des Ciments 2, pp. 88-93 (1980)
- 13) H. Uchikawa, Proc. P. K. Mehta Symposium on Durability of Concrete, K. H. Khayat and P. C. Aïtcin Editors, Nice (France), 61 (1994)
- 14) G. M. Idorn, V. Johansen, N. Thaulow, "Research innovations for durable concrete," Concrete International 14, pp. 19-24 (1992)
- 15) F. Massazza, M. Dairmon, "Chemistry of hydration of cements and cementitious systems," Proc. 9th. Int. Congr. on the Chemistry of Cement 1, pp. 383- (1992)
- 16) P. K. Mehta, "Mechanism of sulfate attack on portland cement concrete - Another look," Cem. and Concr. Res. 13, pp. 401-406 (1983)

- 17) K. Pettifer, Nixon P. J., "Alkali Metal Sulfate - A factor common to both alkali aggregate reaction and sulfate attack on concrete," *Cem. and Concr. Res.* 10, pp. 173-181 (1980)
- 18) T. N. Jones, A. B. Poole, "Alkali-silica reaction in several U.K. concretes: The effect of temperature and humidity on expansion, and the significance of ettringite development," *Concrete Alkali-Aggregate Reaction*, Noyes Publication, P. E. Grattan-Bellew Editor, pp. 446-450 (1987)
- 19) A. Shayan, Quick G. W., "Microscopic features of cracked and uncracked concrete railway sleepers," *ACI Materials Journal* 89, pp. 348-361 (1992)
- 20) Oberholster R. E., Maree H., Brand J. H. B., "Cracked prestressed concrete railway sleepers: alkali-silica reaction or delayed ettringite formation", *Ibid.* 5, pp. 739-749 (1992)
- 21) M. Salomon, J. Caude, and L. Hasni, "Diagnosis of concrete structures affected by alkali-aggregate reaction," *Ibid.* 5, London, pp. 902-932 (1992)
- 22) L. De Ceukelaire, "Alkali-silica reaction in a lightweight concrete bridge," *Ibid.* 5, pp. 231-239 (1992)
- 23) C. Larive, N. Louarn, "Diagnosis of alkali-aggregate reaction and sulphate reaction in French structures," *Ibid.* 5, pp. 587-598 (1992)
- 24) G. Macelad, A. J. Hall, A. E. Fallick, "An applied mineralogical investigation of concrete degradation in a major concrete road bridge," *Mineralogical Magazine* 54, pp. 637-644 (1990)
- 25) ICDD, Mineral Powder Diffraction File Databook. Sets 1-40. International Centre for Diffraction Data (1993)
- 26) C. A. Milanesi, O. R. Batic, A. Di Maio, "Aspectos reológicos de los hormigones afectados por la reacción álcali-agregado," *Memorias XXVI Jornadas Sudamericanas de Ingeniería Estructural* 4, Montevideo, Uruguay, pp. 175-186 (1993)
- 27) O. R. Batic, C. Cortelezzi, R. Pavlicevic, L. Traversa, "Caracterización tecnológica de las areniscas cementadas con calcedonia y ópalo del Noroeste de la Pcia. del Chaco, República Argentina," *Memorias XII Reunión Técnica "Dra. Haydée V. Armándola"*, AATH Editores, La Plata, pp. 191-197 (1995)
- 28) Y. Fu, P. Xie, P. Gu, J. J. Beadoin, "Effect of temperature on sulphate adsorption/desorption by tricalcium silicate hydrates," *Cem. and Concr. Res.* 24, pp. 1428-1432 (1994)
- 29) Y. Fu, P. Xie, P. Gu, J. J. Beadoin, "Significance of pre-existing cracks on nucleation of secondary ettringite in steam cured cement paste," *Cem. and Concr. Res.* 24, pp. 1015-1024 (1994)
- 30) M. Regourd, H. Hornain, P. Poitevin, "Alkali reactions- Concrete microstructural evolutions," *Proc. 5th. Int. Conf. on AAR*, Capetown, paper S252/35 (1981)